

51

Int. Cl.:

C 08 g. 31/34

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 39 b5. 31/34

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2 008 427

Aktenzeichen: P 20 08 427.9

Anmeldetag: 24. Februar 1970

Offenlegungstag: 10. September 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 4. März 1969

4. März 1969

33

Land: Tschechoslowakei.

31

Aktenzeichen: 1564-69

1565-69

54

Bezeichnung: Verfahren zur katalytischen Vernetzung von Polysiloxanen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Ceskoslovenská akademie věd, Prag

Vertreter: Karstedt, Dipl.-Ing. Dr. Eberhard, Patentanwalt, 4200 Oberhausen

72

Als Erfinder benannt: Bazant, Dr. Sc. Vladimír; Capka, Dipl.-Ing. Martin;  
Chvalovský, Dipl.-Ing. Dr. Sc. Václav; Prag;  
Cermák, Dipl.-Ing. Jiri; Dvorák, Dipl.-Ing. Mojmir;  
Pardubice (Tschechoslowakei)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

INT 2 008 427

20. 2. 1970

Anw.-Akte: 75.211

P A T E N T A N M E L D U N G

=====

Anmelder: Československá Akademie ved., Praha 1

" Verfahren zur katalytischen Vernetzung von Polysiloxanen "

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Vernetzung von Polysiloxanen, welche Si-H Bindungen bzw. Substituenten mit olefinischen Bindungen enthalten.

Räumlich vernetzten Polysiloxanlacken und Polysiloxankautschucken kommt in der technischen Praxis große Bedeutung zu. Wegen ihrer hohen thermischen Beständigkeit und ihrer guten isolierenden und wasserabstoßenden Eigenschaften werden sie in vielen Gebieten, vor allem in der Elektrotechnik, eingesetzt. Ein Nachteil dieser Polymere besteht in der Tatsache, daß zu ihrer Aushärtung, d. h. zu der Ausbildung von Querverbindungen zwischen den linearen Polysiloxanketten, eine mehrstündige Erhitzung auf Temperaturen über 200°C erforderlich ist. Es werden deshalb in der Technik Siloxanharze und Siloxanelastomere gesucht, deren Aushärtung bei niedrigeren Temperaturen möglich wäre.

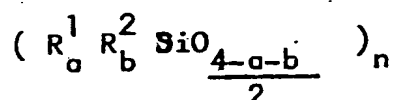
In der Erfindung wird zur räumlichen Vernetzung der Polysiloxanketten die Addition der Si - H Bindung auf eine olefinische Bindung verwendet, die bisher lediglich zur Zubereitung einfacher Alkylsiloxane angewendet wurde.



Der Anwendung dieser Methode für die Zubereitung von Polysiloxanpolymeren stand bisher die geringe Beständigkeit gegenüber den Katalysatorgiften der bisher eingesetzten Katalysatoren im Wege, z. B. der Hexachloroplatin(IV)-säure (USA Patent Nr. 2.823.218) oder des Platins auf  $\gamma$ -Alumina (USA Patent Nr. 2.851.473) oder des Platins auf Asbest (USA Patent Nr. 2.632.013).

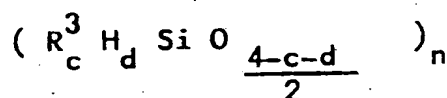
In der gegenständlichen Erfindung wird eine Reihe von Katalysatoren beschrieben, die billiger als Hexachloroplatin(IV)-säure oder Platin sind und eine höhere Beständigkeit gegenüber der Einwirkung von Katalysatorgiften aufweisen. Überdies wirken die vorerwähnten Substanzen als homogene Katalysatoren und scheiden kein Metall ab, was eine Verbesserung der Elektroisoliereigenschaften der Polymeren zur Folge hat. Für die Verwirklichung der gewünschten Vernetzung wurden derartige Komponenten verwendet, in welchen sowohl die Si-H Bindung, als auch die ungesättigte Kohlenstoff enthaltende Gruppe bereits einen Bestandteil des Polysiloxans bildet. Durch die gegenseitige Reaktion der Si-H Bindung und der ungesättigten Gruppe entsteht somit ein räumlich vernetzter Polysiloxanblock, in welchem die linearen Polysiloxanketten durch Siloxanbrücken verbunden sind.

Die Erfindung löst mit Erfolg die Zubereitung billiger räumlich vernetzter Polysiloxane bei Temperaturen, die wesentlich niedriger liegen als bei der Aushärtung ohne Katalysatoren. Als fundamentaler Ausgangsstoff werden Polysiloxane der allgemeinen Formel



verwendet, in welcher  $R^1$  ein organisches Radikal, gewöhnlich ein Alkyl oder ein Aryl, und  $R^2$  ein organisches, eine ungesättigte Bindung zwischen Kohlenstoffatomen enthaltendes Radikal, gewöhnlich ein Vinyl oder ein Allyl, ist. Das Verhältnis  $a : b$  beläuft sich auf 1 : 1 bis 300:1 und  $n \gg 2$ . Es besteht auch die Möglichkeit, ein Kopolymer dieses Polysiloxans mit anderen Polymeren zu verwenden.

Als zweite Komponente kommt in dieser Erfindung ein Siloxan zum Einsatz, welches zwei oder mehrere Si-H Gruppen enthält und das der allgemeinen Formel



entspricht, in welcher  $R^3$  ein organisches Radikal, gewöhnlich ein Alkyl oder ein Aryl ist; das Verhältnis  $c:d$  beläuft sich auf 1:1 bis 400:1 und  $n \gg 2$ . Es kann auch sein Kopolymer mit anderen Polymeren verwendet werden.

Das Gemisch der Polysiloxane mit den ungesättigten Substituenten und der die Si-H Bindung enthaltenden Siloxane (im Gewichtsverhältnis 100:1 bis 1:300) wird in Anwesenheit eines Katalysators bei geeigneter Temperatur während eines genügend langen Zeit-

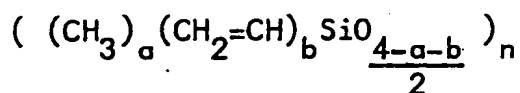
intervalls ausgehärtet. Als geeignete Katalysatoren bewährten sich gemäß dieser Erfindung einfache Komplexverbindungen der VIII. Gruppe. Mit Erfolg wurden  $\text{CoH}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{RuCl}(\text{H})(\text{PPh}_3)_3$ ,  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ,  $\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2 + \text{H}_4\text{BNa}$ ,  $\text{NiBr}_2 \cdot (\text{PPh}_3)_2 + (\text{i-Bu})_3\text{Al}$  und  $\text{H}(\text{CO})\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3$  verwendet, wobei Ph ein Phenyl bedeutet. Die Konzentration dieser Katalysatoren kann im Bereich zwischen 0,001 - 5 Gew. % (bezogen auf das Gewicht des Gemisches der beiden Polysiloxane) schwanken. Bei einigen Katalysatoren zeigten sich Vorteile bei ihrer Anwendung in gelöster Form und dies in einem organischen Lösungsmittel. Die Wirksamkeit einiger typischer Katalysatoren ergibt sich aus den nachfolgenden Beispielen.

Die entstehenden hochmolekularen Produkte stellen räumlich vernetzte Siloxane mit spezifischen Eigenschaften dar, die durch die Auswahl der Ausgangssubstanzen und durch unterschiedliche Bedingungen des Härtungsprozesses modifiziert werden können. Zu ihrer Zubereitung können derzeit schon im Industriemaßstab hergestellte Methylvinylpolysiloxane und als Härtungsmittel gleichfalls im Großen erzeugte Methylhydropolysiloxane verwendet werden. Die Vernetzung kann mit oder ohne Umrührung, in einer inerten Atmosphäre oder in Luft und bei atmosphärischem oder erhöhtem Druck durchgeführt werden.

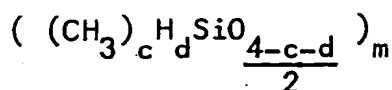
Die im weiteren angeführten Beispiele geben das Vernetzungsverfahren gemäß dieser Erfindung wieder, ohne aber deren Gültigkeit darauf begrenzen oder einschränken zu wollen.

### Beispiel 1

500 Teile eines Methylvinylpolysiloxans der allgemeinen Formel



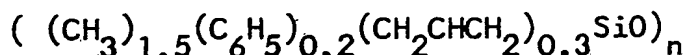
mit dem Verhältnis  $a : b = 1 : 50$  und dem Molekulargewicht 30.000 wurde mit 250 Teilen eines Methylhydrogenpolysiloxanöls der allgemeinen Formel



mit dem Verhältnis  $c : d = 5 : 1$  und einer Viskosität von 80 cP vermischt; diesem Gemisch wurden weitere 0.1 Teile tris(Triphenylphosphinyl)-chlorrhodium in 20 Teilen Benzo zugesetzt. Nach gründlicher Durchmischung wurde das Gemisch bei freiem Luftzutritt bei 125°C ausgehärtet. Nach 15 Minuten gewinnt man ein elastisches räumlich vernetztes Gel.

### Beispiel 2

Es wurde das Beispiel 1 mit dem Unterschied wiederholt, daß anstelle des Methylvinylpolysiloxans ein Kopolymer des Allylmethylpolysiloxans mit Phenylpolysiloxan der allgemeinen Formel



mit dem Molekulargewicht 50.000 verwendet wurde. Nach 30 Minuten gewinnt man ein Polysiloxangel.

### Beispiel 3

Es wurde das Beispiel 1 mit dem Unterschied wiederholt, daß anstelle der 500 Teile des Methylhydropolysiloxans und der 500 Teile des Methylhydropolysiloxans 50 Teile des Methylvinylpolysiloxans und 500 Teile des Methylhydropolysiloxans verwendet wurden. Nach einstündiger Erhitzung gewinnt man ein Polysiloxanelastomer.

### Beispiel 4

500 Teile eines Methylvinylpolysiloxans und 200 Teile eines Methylhydropolysiloxans wurden mit einer Lösung von 0,01 Teilen tris(Triphenylphosphino)chlorrhodium in 10 Teilen Methylenchlorid vermischt. Nach dreistündiger Erhitzung bei der Temperatur von 145°C gewinnt man ein Polysiloxangel.

### Beispiel 5

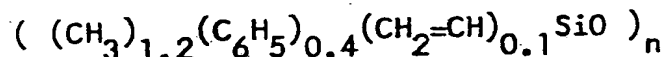
500 Teile eines Methylvinylpolysiloxans und 50 Teile eines Methylhydropolysiloxans wurden mit 5 Teilen bis (Triphenylphosphino)-dichlornickel und 1 Teil Triisobutylaluminium in 20 Teilen Methylenchlorid vermischt. Das Gemisch wurde auf 150°C erhitzt; nach 4 Stunden gewinnt man ein grünlich gefärbtes Polysiloxangel.

### Beispiel 6

500 Teile eines Methylvinylpolysiloxans und 50 Teile 1,1,3,3,5,5-Hexamethyltrisiloxan wurden mit 1 Teil tris(Triphenylphosphino)-chlorrhodium vermischt. Eine 24 stündige Erwärmung auf 50°C führt zur Bildung eines transparenten Polysiloxangels.

### Beispiel 7

400 Teile eines kopolymeren Polysiloxans der allgemeinen Formel



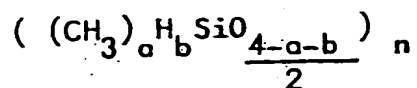
in Form einer 60 %igen Lösung in Toluol wurden mit 100 Teilen eines Methylhydropolysiloxans und 0,5 Teilen tris(Triphenylphosphino)chlorrhodium in 20 Teilen Benzol vermischt. Mit diesem Gemisch wurde eine Aluminiumfolie impregniert, welche vorerst in einem Trockenschrank 1/2 Stunde bei 90°C und nachfolgende 2 Stunden bei 120°C erwärmt wurde. Auf diese Weise gewinnt man eine mit einem gehärteten Polysiloxanharz überdeckte Folie.

### Beispiel 8

800 Teile eines Methylvinylpolysiloxans und 200 Teile 1,1,3,3,5,5-Hexamethyltrisiloxan wurden mit einem Teil Pentakarbonyleisen vermischt. Nach zweistündiger Aushärtung bei einer Temperatur von 120°C gewinnt man ein räumlich vernetztes Silikongel.

### Beispiel 9

In eine dickwandige Glasampulle wurden 500 Teile eines Methylhydropolysiloxanöls der allgemeinen Formel



(mit dem Verhältnis  $a : b = 5 : 1$  und der Viskosität 50 cP) und 75 Teile Isopren eingefüllt. Diesem Gemisch wurden noch 0.1 Teile tris(Triphenylphosphino)chlorrhodium in 12 Teilen Benzol zugesetzt. Nach gründlicher Durchmischung wurde die Ampulle zugeschmolzen und in ein Bad der Temperatur von 120°C gelegt. Nach 3 1/2 Stunden gewinnt man ein elastisches Polysiloxangel.



#### Beispiel 10

Es wurde der im Beispiel 9 beschriebene Vorgang mit dem Unterschied wiederholt, daß anstelle der 75 Teile Isopren 75 Teile Vinylazetylen verwendet wurden. Man gewinnt ein Polysiloxangel mit ähnlichen Eigenschaften wie im Beispiel 9.

#### Beispiel 11

In eine dickwandige Ampulle wurden unter Stickstoff 500 Teile eines Methylhydropolysiloxans und 30 Teile Isopren mit 5 Teilen bis(Triphenylphosphino)dichlornickel und 1 Teil Triisobutylaluminium eingefüllt. Die zugeschmolzene Ampulle wurde für 4 Stunden bei einer Temperatur von 140°C temperiert; nach Ablauf dieses Zeitraumes entsteht ein gelartiges Polysiloxanprodukt.

#### Beispiel 12

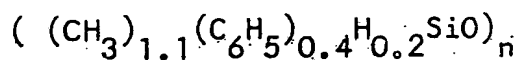
Es wurde das Beispiel 11 mit dem Unterschied wiederholt, daß anstelle der 5 Teile bis(Triphenylphosphino)dichlornickel und 1 Teil Triisobutylaliminium 5 Teile bis(Triphenylphosphino)dichlorokobalt und 1 Teil Natriumborohydrid verwendet wurden. Man gewinnt ein Polysiloxan mit ähnlichen Eigenschaften wie im Beispiel 11.

#### Beispiel 13

400 Teile eines Methylhydropolysiloxans und 25 Teile 2,4-Toluoldiisozyanat wurden mit 0.5 Teilen tris(Triphenylphosphino)chlorrhodium in 20 Teilen Benzol im Laufe von 2 Stunden bei 130°C gehärtet. Es entsteht ein milchig verfärbtes elastisches Polysiloxangel.

#### Beispiel 14

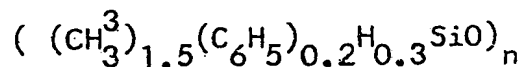
400 Teile eines Polysiloxans der allgemeinen Formel



in Form einer 60 %igen Lösung in Toluol wurde mit 90 Teilen 1,7,9-Dekatrien und 0.5 Teilen tris(Triphenylphosphino)chlorrhodium in 20 Teilen Benzol vermischt. Mit diesem Gemisch wurde eine Aluminiumfolie imprägniert, welche vorerst in einem Trockenschrank 1 Stunde bei 100°C und nachfolgend noch weitere 1.5 Stunden bei 130°C erwärmt wurde. Auf diese Weise gewinnt man eine mit einem gehärteten Polysiloxanharz überdeckte Folie.

#### Beispiel 15

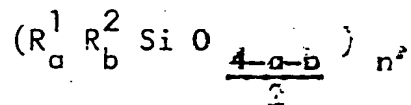
In eine dickwandige Ampulle wurden 400 Teile eines Kopolymers aus Methylhydropolysiloxan und Phenylpolysiloxan der allgemeinen Formel



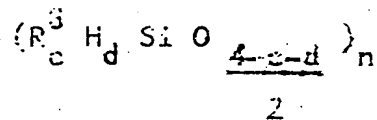
mit der Viskosität 180 cP und 100 Teile 1,3-Diallyltetramethyldisiloxan zusammen mit 1 Teil Pentakarbonylnickel eingefüllt. Nach Zuschmelzung der Ampulle und dreistündiger Aushärtung bei 130°C gewinnt man ein quer vernetztes Siloxangel.

P A T E N T A N S P R U C H :

Verfahren zur katalytischen Vernetzung von Polysiloxanen, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch aus einer organischen oder siliziumorganischen Verbindung, welche zwei oder mehr olefinische, azetylenische oder Isozyanat-Gruppen enthält, z. B. aus einem Polysiloxan der allgemeinen Formel



in welcher  $R^1$  ein organisches Radikal und  $R^2$  ein organisches, eine Doppelbindung enthaltendes Radikal ist und wo weiter das Verhältnis  $a : b$  zwischen 1 : 1 bis 300 : 1 liegt und  $n \geq 2$  ist, und aus einem Di- oder Polysiloxan, welches 2 oder mehr Si-H Bindungen enthält und der allgemeinen Formel



entspricht, in welcher  $R^3$  ein organisches Radikal ist und in welcher das Verhältnis  $c : d$  zwischen 1 : 1 bis 400 : 1 liegt und  $n \geq 2$  ist, gegebenenfalls ein Gemisch aus Kopolymeren dieser Polysiloxane, thermisch in Anwesenheit von Katalysatoren - von Verbindungen der Formel  $CoH(CO)_4$ ,  $Fe(CO)_5$ ,  $RhCl(PPh_3)_3$ ,  $RuCl(H)(PPh_3)_3$ ,  $H(CO)Rh(PPh_3)_3$ ,  $Co(PPh_3)_3Cl_2 + H_4BNe$  und  $NiBr_2(PPh_3)_3 + (1-Bu)_2Al$  - oder in Anwesenheit von Lösungen oder Gemischen dieser Verbindungen ausgeführt wird.

Patentamt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## STN Karlsruhe

L2 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN  
ACCESSION NUMBER: 1970-65891R [37] WPIDS  
TITLE: Polysiloxane catalytic cross-linking compsns.  
DERWENT CLASS: A27 A82  
PATENT ASSIGNEE(S): (CESK) CESKOSLOVENSKA AKADEMIE V  
COUNTRY COUNT: 5  
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
DE 2008427	A		(197037)*				<--
FR 2037512	A		(197110)				
DD 80553	A		(197123)				
GB 1279045	A		(197225)				
CS 6901565	A	19750610	(197534)				

PRIORITY APPLN. INFO: CS 1969-1564 19690304; CS  
1969-1565 19690304

INT. PATENT CLASSIF.: C08G031-34

## BASIC ABSTRACT:

DE 2008427 A UPAB: 19930831

Polysiloxane catalytic cross-linking comps. Mixtures of (1) organo(silicon)cpds. with two (or more) ethylenic/acetylenic bonds or isocyanate gps. and (2) di-(poly-)siloxanes with two (or more) Si-H gps. can be heat-hardened in the presence of (3) catalysts. (1) Formula:  $(R_1aR_2bSiO_4-a-b/2)n_1$  (where  $R_1$  is organic radical;  $R_2$  is ethylenic bond contg. radical;  $a:b$  (ratio) = (range) 1:1 - 1:300; (2) formula:  $(R_3cHdSiO_4-c-d/2)n$  (where  $R_3$  is organic radical;  $c:d = 1:1-1:400$ ;  $n$  (and  $n_1$ )  $\geq 2$ .) (3) is  $CoH(CO)_4$ ;  $Fe(CO)_5$ ;  $RhCl(PPh_3)_3$ ;  $RuCl(H)(PPh_3)_3$ ;  $H(CO)Rh(PPh_3)_3$ ;  $Co(PPh_3)_3Cl_2 + H_4Bna$ ;  $NiBr_2(PPh_3)_3 + (i-Bu)_3Al$ , or mixtures.

For use in lacquers; synthetic rubbers.

FILE SEGMENT: CPI  
FIELD AVAILABILITY: AB  
MANUAL CODES: CPI: A06-A00B; A08-C

This Page Blank (uspto)